

Influence de la diffusion de chrome sur la dureté des aciers à base de carbone

Linda AISSANI^{1,2*}, Mamoun FELLAH^{2,3}, Laala GUILANI³, Corinne NOUVEAU⁴, Ahlam BELGROUNE⁵, Akram ALHUSSEIN⁶

¹Physics Departement, ABBES Laghrour- Khenchela University P.O 1252, 40004, Algeria.

²Tribology, materials surface and interfaces group, laboratory of foundry, Annaba University BO, 12 CP 23000. Algeria,

³Mechanical Engineering Department, ABBES Laghrour- Khenchela University P.O 1252, 40004, Algeria.

⁴La.Bo.Ma.P, ENSAM, Rue Porte de Paris, 71250 Cluny, France,

⁵Laboratoire des composants actifs et matériaux, Université Larbi Ben M'hidi. BP 07000, Oum el bouaghi. Algérie.

⁶ICD – LASMIS. Université de Technologie de Troyes. Antenne de Nogent. Pôle Technologique de Sud-Champagne 26, Rue Lavoisier - 52800 Nogent. France.

Corresponding Author: lindaaissani2004@yahoo.fr

RESUME- Nous avons étudiés l'interaction entre des revêtements de Cr déposés sur des substrats en acier à base de carbone de type XC100, XC80 et XC48 (contenant 1, 0.8 et 0.48 % en masse de C) par pulvérisation cathodique magnétron. Pour activer la réaction entre les substrats et les couches minces déposées, les échantillons ont subi des recuits thermiques sous vide dans l'intervalle de températures 700-1000°C.

Les échantillons sont caractérisés par diffraction des rayons X, la microanalyse X (EDS, WDS), MEB et nanoindentation. Après les traitements thermiques, les résultats montrent la diffusion de carbone de substrats vers les couches minces déposés suivi par la formation et la croissance des carbures de chrome qui donnent à la surface des échantillons des bonnes propriétés physiques et mécaniques pour les revêtements déposés sur l'acier XC100. Les résultats montrent aussi la formation des oxydes de chrome dans les échantillons, en particulier à 800 °C en raison des conditions de déposition des revêtements de Cr et de traitement thermique des échantillons.

Mots clés - Cr-C; pulvérisation; nanoindentation; propriétés structurales; traitement thermique.

I. INTRODUCTION

La plupart des applications industrielles en particulier l'industrie de précision exigent des revêtements durs avec un faible coefficient de frottement et une grande résistance à l'usure. Les carbures en particulier ont la possibilité de satisfaire ces exigences.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés aux revêtements PVD (physical vapor deposition) en carbure de Cr.

Il est bien établi que la solubilité du carbone est très sensible dans le Chrome pur. Cependant les limites de solubilité sont très difficiles à établir expérimentalement puisque il est très sensible aux autres éléments non métalliques tels que l'Oxygène, l'Azote. Les solutions solides métalliques de Cr sursaturées en C sont uniquement obtenues par des procédés favorisant des conditions d'obtention hors équilibre comme des techniques PVD (physical vapor deposition) ou CVD

(chemical vapor deposition) opérant à basse température [2, 3].

II. PARTIE EXPERIMENTAL

Le but de cette partie est identifier l'effet de l'enrichissement en Carbone de substrats des films de Cr par diffusion des éléments constituant les échantillons sur les propriétés physico-chimiques, mécaniques et tribologiques des couches de Cr sous l'effet thermique.

Pour atteindre cet objectif, divers dépôts de Cr pure ont été obtenus par pulvérisation magnétron dans un plasma neutre on Argon sur des substrats en Silicium et des substrats en aciers non alliés pour traitements thermiques de la série XC : XC48, XC80 et XC100 contenant 0.5, 0.8 et 1 wt%, respectivement, de Carbone. Leurs propriétés ont été systématiquement étudiées dans le domaine de températures 700-1000°C. Les conditions expérimentales de cette étude sont résumées dans le tableau 1.

Tableau 1 : Conditions opératoires des dépôts de Cr obtenus par pulvérisation magnétron R.F différent concentration de carbone.

Pourcentage d'Argon	100%
Pression de travail	0.4 Pa
Polarisation de la cible de chrome	-900 V
Distance cible-substrat	80 nm
Temps de dépôt (mn)	120 min
Substrats	Si(100), XC100, XC80, XC48
Décapage cible et substrat	oui

III. RESULTAT ET DISCUSSION

A. Composition, structure cristalline et morphologie

L'analyse chimique des films de Cr a été évaluée par EDS des échantillons Cr /XC48, Cr /XC80 et Cr/ XC100 avant et après traitement thermique (**Figure 1, 2**) confirme la présence du C, Cr, Fe et O.

Les courbes de variation de la concentration atomique en fonction de la température de recuit d'échantillon Cr/XC48 présente une augmentation très faible de la concentration en C avec la température de recuit en comparaison à celle de la couche déposée sur l'acier XC100. On remarque en plus que la concentration du Fe dans cet échantillon est plus élevée, ce qui montre sa diffusion importante vers les couches superficielles de Cr et d'une façon plus intense que dans le cas de Cr/X80 et Cr/XC100. Par contre, nous remarquons aussi une diminution lente de concentration de Cr. Celle-ci explique la faible réaction Cr-C en comparaison avec les deux autres échantillons Cr/X80 et Cr/XC100 qui sont riche en Carbone. On a souligné aussi une augmentation dans la concentration moyenne d'Oxygène dans l'échantillon Cr/XC100 que dans le cas de Cr/XC48 Cr/X80 surtout à 800°C.

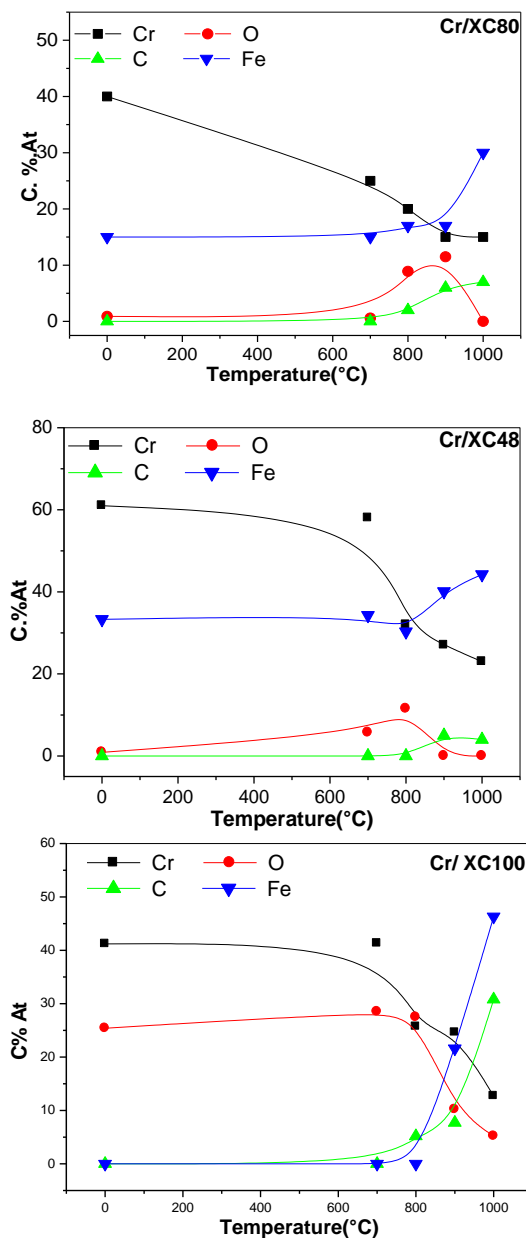


Figure 1: Profile des éléments Cr, Fe, C et O analysés par EDS des échantillons : a) Cr/XC48, b) Cr/X80 et c) Cr/XC100.

Par comparaison des spectres des trois échantillons ; on observe que les signaux du C et du Fe augmentent progressivement avec l'élévation de la teneur en C. Réciproquement pour les signaux du Cr qui justifie que l'existence de C avec des concentrations importantes dans les substrats utilisés provoque la réaction entre les couches de Cr et les substrats avec l'activation du mouvement des différents éléments sous l'effet thermique.

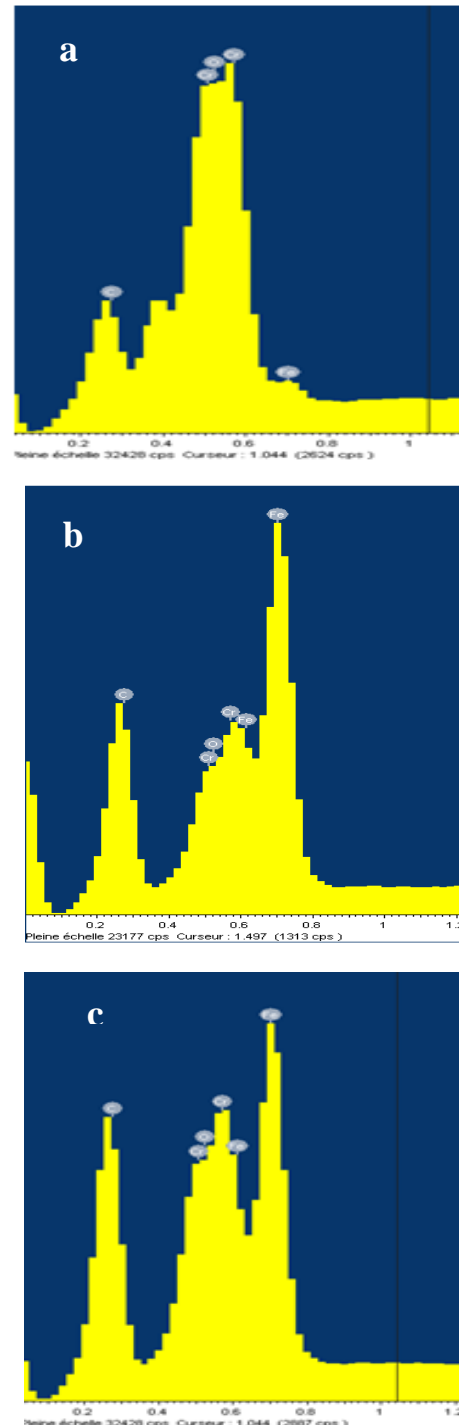


Figure 2: Spectre de microanalyse (tension d'accélération (5KV): recuit à 1000°C de : a) Cr/XC48, b) Cr/XC80, c) Cr/XC100.

Figure 3 : Spectre DRX des échantillons de Cr recuit à 900 °C.

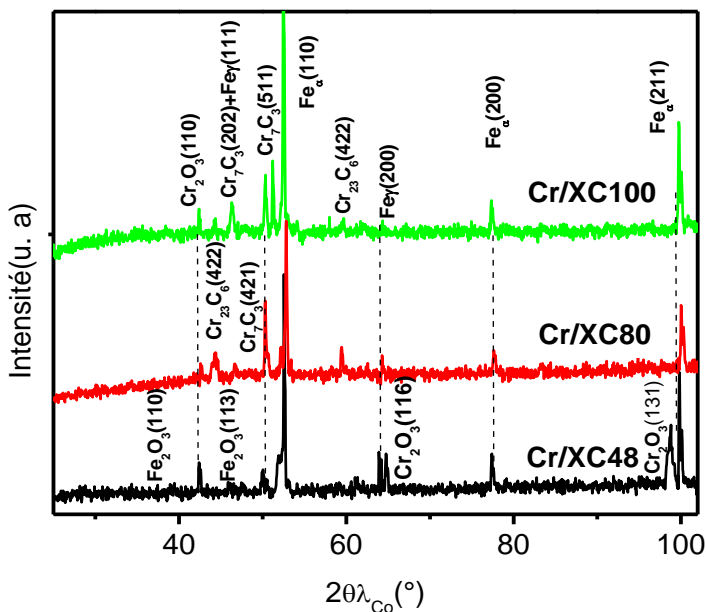
L'analyse par diffraction des rayons X de ces substrats non traités montre l'apparition de l'ensemble des raies du substrat de la phase Fe_α et de Fe_3C dans les trois échantillons (**Figure 3**). Nous constatons aussi des pics de Cr dans les trois échantillons.

Entre 700 et 800°C, La comparaison de diffractogramme correspondant aux échantillons non recuit, présente des spectres identiques à celle de l'état non recuit sauf une légère augmentation dans l'intensité des pics d'oxyde de Chrome Cr_2O_3 . Donc, le chauffage jusqu'à la température 800 °C peut provoquer seulement la diffusion des atomes d'Oxygène vers la couche de Cr; donc l'Oxygène étant l'élément diffusant le plus rapide dans notre système.

Le recuit des échantillons dans l'intervalle de températures (900°C à 1000°C) favorise la réaction, ce qui conduit à la formation de nouvelles phases. D'après le spectre de DRX enregistré sur des échantillons recuits à 900°C pendant 1h. Nous notons la disparition progressive des raies de Cr pur et de Fe_3C et l'apparition des raies de la phase austénitique $Fe \gamma$ et des carbures de Cr.

Les spectres montrent aussi l'effet de la teneur en Carbone sur l'avancement de la réaction de Cr avec le substrat dans l'échantillon Cr/XC80 et Cr/XC100 qui semble que la couche de Cr est totalement transférée en carbures de Chrome avec l'absence totale du pic du Cr et la formation des carbures binaires $Cr_{23}C_6$ et Cr_7C_3 à 900°C mais avec des intensités et de nombre de raies plus élevée dans l'échantillon Cr/XC100.

Nous remarquons aussi la présence des pics d'oxyde de chrome (Cr_2O_3) à 900°C dans Les couches déposées sur l'acier XC100. Et même des oxydes de fer (Fe_2O_3) dans les deux échantillons Cr/XC80 et Cr/XC48.



Des observations au Microscope électronique a balayage des couches de Cr /XC48 et Cr/XC80 recuit à 900°C ont montré qu'elles présentent une structure colonnaire et dense dont les grains sont sous forme granulaire très fins et la structure est de type zone I selon le modèle de Mahieu [3] (**Figure 4**). Dans le cas des échantillons Cr/XC100 la morphologie montrent une structure moins dense malgré l'augmentation de la taille des grains (entre 90 et 100 nm) grâce à l'accroissement de l'incorporation de Carbone dans les couches de Chrome (**Figure 4. b**). La structure des films est de type « zone II » selon le modèle de Mahieu [3].

La température augmente à 1000°C, une densification de la morphologie des surfaces apparaît par petit grossissement des grains du film de Cr/XC100 dans le cas de Cr/XC48 (entre 65 et 80 nm). L'enrichissement en Carbone dans le cas de Cr/XC100 conduit à un changement de la forme globulaire vers cette forme globulaire délaté. Mais leur microstructure est toujours de type « zone II » selon le diagramme de Mahieu [3]. La forme globulaire délaté des grains est à cause d'un l'excès d'énergie qui conduit à une domination de l'énergie de déformation et le système semble être dans un état thermodynamique proche de l'état d'équilibre

On remarque que La taille des grains qui correspond aux grains parallèles à la surface des films déposés est plus grande que celle calculée à partir du spectre de diffractions des rayons X. Ceci est expliqué par le fait que les grains de grande taille observés par M.E.B sont formes par plusieurs cristallites.

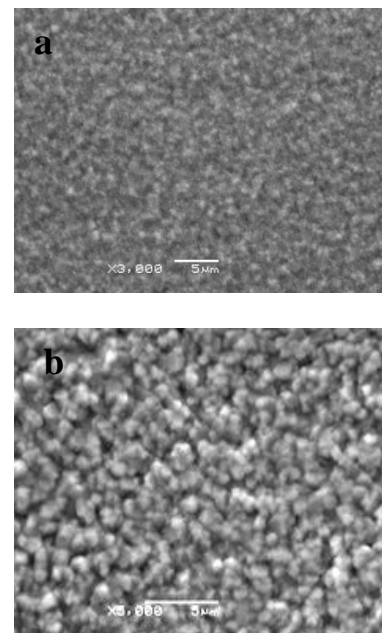


Figure 4 : Images de MEB pour les surfaces des échantillons : a) Cr/XC48, b) Cr/XC100 obtenus après recuit à 900°C.

B. Caractérisations mécaniques

Les valeurs de la dureté des carbures de Chrome rapportés dans littératures varient en fonction du mode de préparation, de la concentration en Carbone et bien évidemment de la technique de mesure utilisé et la formation des carbures de chrome sur les surfas des aciers est une technique destiné à l'amélioration des propriétés mécaniques des surfaces des aciers, notamment la résistance à l'usure et la dureté. A cause de l'apparition, dans les zones carburées; des constituants qui nous avons représenté la dureté en

fonction de la température de recuit pour les trois échantillons, chaque valeur numérique représente la moyenne sur cinq indentes différents.

On remarque que la dureté reste pratiquement constante et égale à celui du Cr pure, les valeurs correspondantes à l'intervalle 800 à 1000°C qui traduisent la réaction entre la couche de Cr et le substrat. Il est intéressant de constater que la dureté augmente avec la teneur en Carbone et que son maximum est 27GPa pour le Cr/XC100 recuit à 900°C. La teneur en Carbone dans le substrat a son influence sur la quantité des carbures formés, ainsi que sur Sa concentration lui-même dans les carbures. Ce paramètre a une influence directe sur la dureté des revêtements obtenus. Cette conséquence est observée dans les mesures de la dureté dans le cas de Cr/XC80 et Cr/XC48, les valeurs de celle-ci sont moins importantes que celles de Cr/XC100.

La variation du module de Young en fonction de teneur en Carbone qui prend la même allure que celle de la dureté peut s'interpréter qualitativement par la nature des liaisons responsable de la cohésion du matériau. Nous avons vu dans la partie structurale que celle-ci est considérablement modifiée par le taux de diffusion des différents éléments qui conduit à un changement de l'intensité des différents composés. L'augmentation du module de Young avec l'augmentation de la température de recuit et de la concentration de Carbone est une conséquence à la modification de la structure des couches déposées [4].

La présence du Carbone et sous l'effet thermique conduisent à la création des sites vacants, Qui favorise le phénomène de diffusion et la couche s'apparente de plus en plus à une structure à base des carbures qu'a une structure de Chrome qui justifie la formation importante des carbures binaires et ternaires de Cr dans l'échantillon Cr/XC100 par port au autres échantillons (Figure 5) a cette raison, nous avons choisissant la nuance XC100 dans notre prochaines études [5].

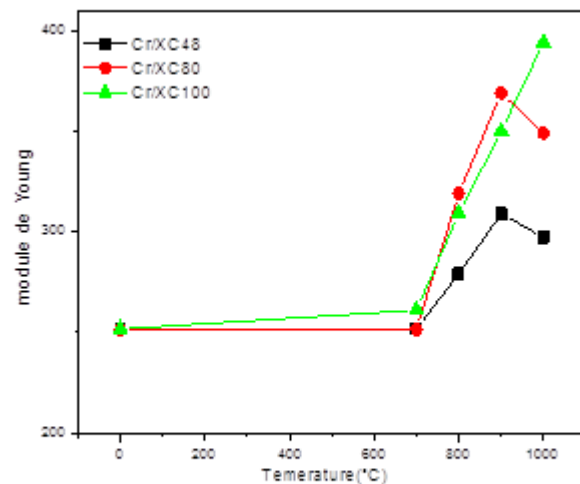
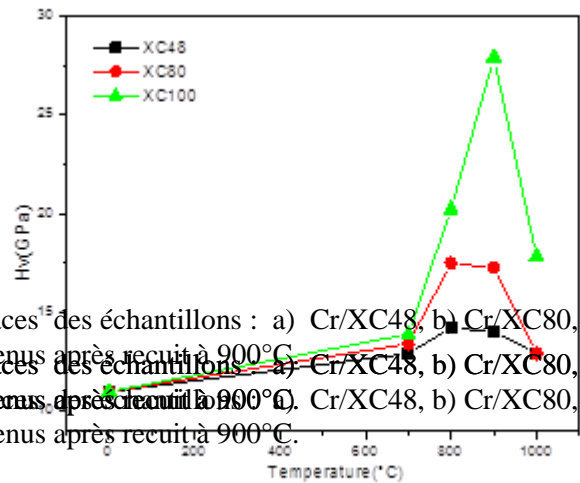


Figure 5: Variation de la dureté et de module de Young en fonction de la teneur en Carbone et de la température de recuit.

IV. CONCLUSIONS

Nous avons montré dans cette partie que les substrats d'aciers à l'état brut sont constitués de $Fe\alpha$ et Fe_3C . La phase $Fe\alpha$ subit une transformation partielle en $Fe\gamma$ dans l'intervalle [900,1000°C] cependant Fe_3C disparaît rapidement dans les premiers stades de recuit. La présence de $Fe\alpha$ au-delà de 800°C est associée au Chrome, élément alphasé et dont une partie était initialement contenue dans les substrats et l'autre partie fournie par les revêtements par intermédiaire de la diffusion thermique.

- Nous avons établi que les films de Chrome constituent des phases formées sont polycristalline avec des grains fins de l'ordre nanométrique.
- Suit à la diffusion de Carbone des substrats dans la couches de Chrome sous l'effet thermique, il se forme le

carbure binaire Cr_7C_3 à 800°C , qui se transforme à 1000°C en carbures ternaire $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$, grâce à la diffusion du Fer. Le carbure Cr_{23}C_6 apparaît seulement à $T \geq 900^\circ\text{C}$.

- La nanodureté mesurée par nanoindentation, croît avec l'élévation de la température à 14GPa à 800°C puis jusqu'à son maximum (28GPa) à 900°C et puis décroît suite à la diffusion de Fe et la formation de $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$.
- Le module de Young mesuré est en bon accord avec celles de la nanodureté et donc l'élasticité dépend fortement des états structuraux des films de Chrome.
- La teneur en Carbone dans le substrat a son influence essentielle sur la quantité des carbures formées, la morphologie des films ainsi sur leur propriétés mécaniques.

IV. REFERENCES

- [1] R. Gheriani. « *Influence de la proportion de phases dans le domaine de températures (400°C – 1000°C) sur des films de Ti et de Cr, déposés sur des substrats en aciers* ». Thèse de doctorat, Constantine, 2005.
- [2] O. Knotek, F. Löffler, and G. Krämer, G.E. Bunshah, Mc Guire and S.M. Rossmagel "Applications to cutting tools: CVD-coated cutting tools. by R.F.", in "Handbook of Hard Coatings: Deposition technologies, properties and applications", (2000) p. 377-379.
- [3] S. Mahieu, P. Ghekiere, D. Depla, R. De Gryse, "Biaxial alignment in sputter deposited thin films", Thin Solid Films. 515 (2006) 1229–1249.
- [4] K. Benouareth, P.I Tristant, C.c Jaoul, C. Le Niniven, C. Nouveau, C. D-Tixier, A. Bouabellou, Study of the interaction between a zirconium thin film and a C100 steel substrate: Temperature effect. J. Vacuum. 125(2016) 234-239.
- [5] M. Fellah, L. Aissani, A. Zairi, M. Abdul Samad, C. Nouveau, M. Z. Touhami, H. Djebaili, A. Montagne, A. Iost, Thermal treatment effect on structural and mechanical properties of Cr–C coatings. 96 (2) (2018) 79–85